

Мелких А.В., Скворцов Д.В.  
daniilskv@mail.ru

## РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИСПАРЕНИИ ИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

*Аннотация.* Рассмотрена проблема разделения веществ при испарении двух- и трехкомпонентной смеси. Системные уравнения для сохранения компонентов в двухкомпонентной смеси, предполагающие изотермическую среду и хорошее перемешивание раствора, решаются аналитически. Численно решена задача разделения веществ трехкомпонентной смеси.

*Ключевые слова:* разделение веществ, испарение, численное решение.

### Введение

Разделение веществ при испарении растворов со свободной поверхности является распространенным процессом в природе и технике. С одной стороны, разделение веществ используется для отбора чистых компонентов во многих технологиях. С другой стороны, содержание смеси компонентов (включая изотопы) может быть показателем скорости испарения, а также параметров смеси и окружающей среды. Например, содержание изотопов водорода используется в качестве индикатора изменений климата в прошлом (см., например, [1, 2]). Содержание изотопов различных веществ в природе также может быть использовано в качестве индикаторов происхождения веществ (см., например, [3-5]).

Разделение материалов путем испарения в живых системах является актуальной темой исследований. Например, в [6] рассмотрен процесс разделения изотопов цинка  $Zn^{66/64}$  между почвой и растениями в зависимости от многих факторов, таких как почва, антропогенное воздействие и глубина корневой системы. В статье рассмотрено распределение изотопов цинка в различных областях. Одним из факторов, влияющих на изотопный состав, можно считать испарение. На основании анализа данных было выдвинуто предположение, что комплексное образование органических лигандов и гумуса почвы в болотистых районах приводит к образованию почвенных растворов, которые изотопически легче основной части минерального слоя.

В работе [7] исследован изотопный состав водорода и кислорода в листьях, который изменяется по координате и времени. Несмотря на большое количество

исследований и моделирования распределений этих элементов, биофизические процессы, которые влияют на изотопное обогащение в соке листа, до сих пор полностью не изучены. Большое внимание уделяется соотношению изотопов кислорода и водорода, поскольку состав листа имеет свою собственную «сигнатуру» среди атмосферных процессов (например, изотопный состав атмосферного CO<sub>2</sub>). Кроме того, изотопный состав нетранспирированных частей растения (например, корней и ствола) совпадает с составом воды в почве, то есть транспорт ксилемы и поглощение корней не влияет на разделение.

Процесс испарения не является уникальным для растений. Например, в [8] рассмотрено разделение веществ в активных кратерных озерах. В данной работе изучено соотношение изотопов водорода, кислорода и хлора. Также измеряется состав воздуха над этими озерами и строится модель, которая связывает химический состав водяного пара над поверхностью пруда.

Другая статья [9] посвящена рассмотрению разделения углерода C<sup>13/12</sup> с четырьмя режимами испарения (пассивное, с продувкой воздухом, при низком давлении и перегонкой). В этой статье авторы проверили, какой из режимов испарения удовлетворяет модели Крейга-Гордона [10]. Крейг и Гордон построили модель фракционирования изотопов в большом объеме воды при испарении. Основным результатом, предсказанным их моделью, было обогащение воды тяжелыми изотопами.

Расчеты разделения изотопов испарением имеют прикладные и фундаментальные цели. Качественные данные о составе изотопов позволяют разрабатывать гипотезы и разрабатывать модели, описывающие процессы, происходящие с веществами. Эти модели, в свою очередь, помогают охарактеризовать явления в целом и продемонстрировать, что происходило ранее в рассматриваемой области. Например, создав достаточно точную модель листа, можно оценить степень вклада растения в разделение изотопов в почве и атмосфере.

Однако законы процесса разделения двух, трех и многокомпонентных растворов при испарении веществ остаются в значительной степени неясными. При каких условиях становится эффективным разделение веществ путем испарения? Какие значения могут достичь коэффициента разделения? Каковы самые низкие затраты, необходимые для разделения смеси в определенной степени?

Чтобы ответить на эти и другие вопросы, рассмотрим модели испарения двух- и трехкомпонентной смесей со свободной поверхностью.

## Модель разделения веществ при испарении двухкомпонентного раствора

Рассмотрим изотермический слой двухкомпонентного раствора, испаряющегося с поверхности (Рисунок 1). Во-первых, рассмотрим случай внутреннего слоя смеси, где компоненты смешиваются достаточно быстро в характерное время испарения.

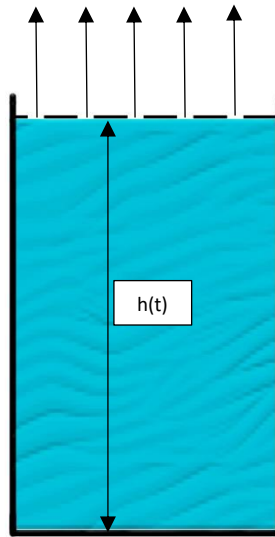


Рисунок 1 – Схематичное отображение исследуемого процесса

Далее, мы можем записать уравнение сохранения числа частиц для единицы площади поверхности:

$$\frac{d}{dt}(hn) = -j, \quad (1)$$

где  $j$  – плотность тока вещества с поверхности слоя,  $n$  – концентрация вещества,  $h$  – толщина слоя. Аналогичные уравнения могут быть записаны для каждой компоненты (см., например, [11]):

$$\frac{d}{dt}(hn_1) = -j_1 = -\frac{1}{4}n_1\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (2)$$

где  $E_1$  – энергия активации для испарения 1-го компонента с поверхности жидкости,  $n_1$  – концентрация первого компонента,  $\langle v_1 \rangle$  – средняя тепловая скорость первой компоненты,  $T$  – температура смеси. Экспонента означает, что для каждого вещества молекула, удаляющаяся от поверхности, должна преодолеть энергетический барьер, обусловленный его взаимодействием с остальными поверхностными молекулами. Таким образом, правая часть

уравнения (2) представляет плотность потока частиц, покидающих поверхность (см., например, [11]).

Далее, система уравнений примет вид:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(h(t)n) = -\frac{1}{4}n_1(t)\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} - \frac{1}{4}n_2(t)\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}} \\ \frac{d(h(t)n_1)}{dt} = -\frac{1}{4}n_1(t)\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} \end{cases} \quad (3)$$

Физический смысл первой системы (3) состоит в изменении числа частиц в смеси на единицу площади за единицу времени. Физический смысл первого уравнения состоит в том, что изменение общего количества жидкости является результатом испарения обоих компонентов. Физический смысл второго уравнения состоит в изменении числа частиц на единицу площади первого компонента смеси в единицу времени. В этом случае имеет место следующее равенство:

$$n = n_1 + n_2 = const.$$

В качестве начальных условий возьмём

$$h(0) = h_0, \quad n_1(0) = n_{10}.$$

Преобразуем систему (3) в следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{dh}{dt} = -\frac{1}{4}C_1(t)\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} - \frac{1}{4}(1-C_1(t))\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}} \\ \frac{d(h(t)C_1)}{dt} = -\frac{1}{4}C_1(t)\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} \end{cases} \quad (4)$$

где  $C_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$  – относительная концентрация первого компонента.

Преобразуем второе уравнение системы (4), используя выражения  $\frac{dh}{dt}$  для первого уравнения. В результате мы получаем следующую систему:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{4}C_1(t)\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} - \frac{1}{4}(1-C_1(t))\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}}, \quad (5)$$

$$h(t)\frac{dC_1(t)}{dt} = \left( \frac{1}{4}C_1(t)\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} + \frac{1}{4}(1-C_1(t))\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}} \right) C_1(t) - \frac{1}{4}C_1(t)\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}}. \quad (6)$$

Систему уравнений (5, 6) можно проинтегрировать, разделив уравнение (5) на уравнение (6) с начальными условиями для концентрации первой компоненты:

$$h = h_0 \left[ \frac{1 - C_1}{1 - C_{10}} \right]^{a_1} \left[ \frac{C_{10}}{C_1} \right]^{a_2}, \quad (7)$$

где

$$a_1 = \frac{\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}}}{\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}} - \langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}}}, \quad (8)$$

$$a_2 = \frac{\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}}}{\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}} - \langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}}}. \quad (9)$$

Проанализируем выражение (7)

Во-первых, при полном испарении смеси ( $h = 0$ ) получаем, что  $C_1 = 1$  или  $C_1 = 0$  в зависимости от знаков значений  $a_1$  и  $a_2$ . Если эти значения положительны (т.е. скорость испарения второго компонента больше, чем первая), то  $C_1 = 1$  (после испарения в растворе остается только первый компонент). В противном случае  $C_1 = 0$  (в решении остается только второй компонент). Это означает, что в условиях хорошего перемешивания смеси во время процесса испарения в конце процесса остается только чистый компонент. Однако количество чистого компонента будет бесконечно мало (конечно, мы должны иметь в виду, что, когда остаются лишь несколько молекул вещества, роль в испарении случайных процессов отдельных молекул важна). Условия, при которых может быть достаточно хорошее перемешивание раствора, обсуждаются ниже.

Во-вторых, в случае, когда скорость испарения одного компонента существенно больше скорости второго (например,  $a_1 = 0$ ,  $a_2 = 1$ ), получаем

$$h = h_0 \frac{C_{10}}{C_1}.$$

В-третьих, если в процессе испарения концентрации веществ мало меняются, мы можем явно получить выражение для коэффициента разделения смеси:

$$\chi = \frac{C_1}{1-C_1} \frac{1-C_{10}}{C_{10}} = 1 + \frac{1}{a_1} = \frac{\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}}}{\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}}}. \quad (10)$$

Выражение (10) согласуется с физическим смыслом и приводит в частном случае равных энергетических барьеров к хорошо известным в теории разделения изотопов (см., например, [12, 13]) формулу:

$$\chi = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}.$$

### **Модель разделения веществ при испарении многокомпонентного раствора**

Рассмотрим, например, трехкомпонентную смесь с одинаковыми условиями хорошего перемешивания. Отметим, что в трехкомпонентных смесях газов в гравитационном поле наблюдалось явление, называемое «аномальной гравитационной неустойчивостью» (см., например, [14-16]). Такое же явление должно возникать в растворах. Однако наличие гравитации является критическим. В нашем случае, когда смесь хорошо перемешивается, влиянием силы тяжести можно пренебречь.

С другой стороны, в системе, компоненты которой имеют разное поверхностное натяжение и скорость испарения, возможна марангонная неустойчивость. Эта нестабильность также вызвана пространственным разделением компонентов. Этот эффект также будет игнорироваться.

Уравнения для трех компонентов будут

$$\frac{d}{dt}(\ln n) = -\frac{1}{4}n_1 \langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} - \frac{1}{4}n_2 \langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}} - \frac{1}{4}n_3 \langle v_3 \rangle e^{-\frac{E_3}{kT}} \quad (13)$$

$$\frac{d(\ln n_1)}{dt} = -\frac{1}{4}n_1 \langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (14)$$

$$\frac{d(\ln n_2)}{dt} = -\frac{1}{4}n_2 \langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}} \quad (15)$$

Заметим, что модель испарения тройной системы может быть решена аналитически в случае, когда один из компонентов имеет гораздо меньшую концентрацию, чем две другие. Предположим для определенности, что концентрация первой компоненты мала. Далее, мы пренебрегаем этой

компонентой в уравнении (14). Таким образом, мы получаем систему уравнений для  $n_2$  и  $h$ :

$$\frac{d}{dt}(hn) = -\frac{1}{4}n_2\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}} - \frac{1}{4}(n-n_2)\langle v_3 \rangle e^{-\frac{E_3}{kT}},$$

$$\frac{d(hn_2)}{dt} = -\frac{1}{4}n_2\langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}}.$$

Решая уравнение, мы можем получить зависимость  $h(t)$ . Это соотношение такое же, как и ранее полученное для двухкомпонентной смеси. Подставляя это соотношение в уравнение (15), получим уравнение для  $C_1$ :

$$\frac{d(h(t)C_1)}{dt} = -\frac{1}{4}C_1\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}}.$$

Это приближение останется верным, если концентрация первого компонента значительно меньше двух других. Это, в свою очередь, возможно, когда скорость его испарения мала (или сравнима) по сравнению со скоростью испарения оставшихся компонентов. Кроме того, должны соблюдаться условия хорошего перемешивания.

Рассмотрим также случай, когда концентрация двух компонентов значительно меньше третьей. Этот случай соответствует слабому раствору двух веществ в растворителе.

Мы покажем, что, когда компоненты смеси существенно не отличаются друг от друга по своим свойствам (в основном, в случае изотопов), система уравнений может быть решена аналитически. Рассмотрим трехкомпонентную смесь и предположим, что значения

$$\langle v_2 \rangle = \langle v_1 \rangle + \delta v_{21} \quad \langle v_3 \rangle = \langle v_1 \rangle + \delta v_{31},$$

$$E_2 = E_1 + \delta E_{21}, \quad E_3 = E_1 + \delta E_{31}$$

Немного отличаются друг от друга. Затем мы получаем

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{4}\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}} - \frac{1}{4}[\delta v_{12}]C_2 e^{-\frac{E_1 + \delta E_{12}}{kT}} - \frac{1}{4}[\delta v_{13}]C_3 e^{-\frac{E_1 + \delta E_{13}}{kT}}$$

$$\frac{d(hC_1)}{dt} = -\frac{1}{4}C_1\langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

$$\frac{d(hC_2)}{dt} = -\frac{1}{4}(\langle v_1 \rangle + \delta v_{21})C_2 e^{-\frac{\delta E_{21} + E_1}{kT}}$$

В этом случае легко показать, что концентрация мало изменится. Действительно, преобразуем формулу:

$$h = h_0 \left[ \frac{1 - C_1}{1 - C_{10}} \right]^{a_1} \left[ \frac{C_{10}}{C_1} \right]^{a_2}$$

К форме

$$\left( \frac{h}{h_0} \right)^{1/a_2} = \left[ \frac{1 - C_1}{1 - C_{10}} \right]^{a_1/a_2} \left[ \frac{C_{10}}{C_1} \right].$$

Для m-компонентного решения запишем систему уравнений:

$$\frac{dh}{dt} = - \sum_{i=1}^m \frac{1}{4} C_i \langle v_i \rangle e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (16)$$

$$\frac{d(h C_1)}{dt} = - \frac{1}{4} C_1 \langle v_1 \rangle e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad (17)$$

$$\frac{d(h C_2)}{dt} = - \frac{1}{4} C_2 \langle v_2 \rangle e^{-\frac{E_2}{kT}}, \quad (18)$$

$$\frac{d(h C_{m-1})}{dt} = - \frac{1}{4} C_{m-1} \langle v_{m-1} \rangle e^{-\frac{E_{m-1}}{kT}}. \quad (19)$$

### **Численное решение модели разделения веществ при испарении трехкомпонентного раствора**

Решим численно систему, состоящую из уравнений (13), (14), (15) при помощи САПР MathCad.

Для начала нам необходимо задать начальные значения. Пусть начальная высота моделируемой среды равна высоте стакана воды (0,02 м, что равно 0,2 дм). Время, моделируемое в эксперименте, составит 8 суток. Это значение основано на эмпирически полученном времени естественного испарения воды из стакана, когда уровень жидкости существенно изменился. Начальные концентрации компонент составили 0.25, 0.35 и 0.4 соответственно.

После расчета получены значения изменения высоты поверхности смеси и изменения концентрации каждого компонента во времени.



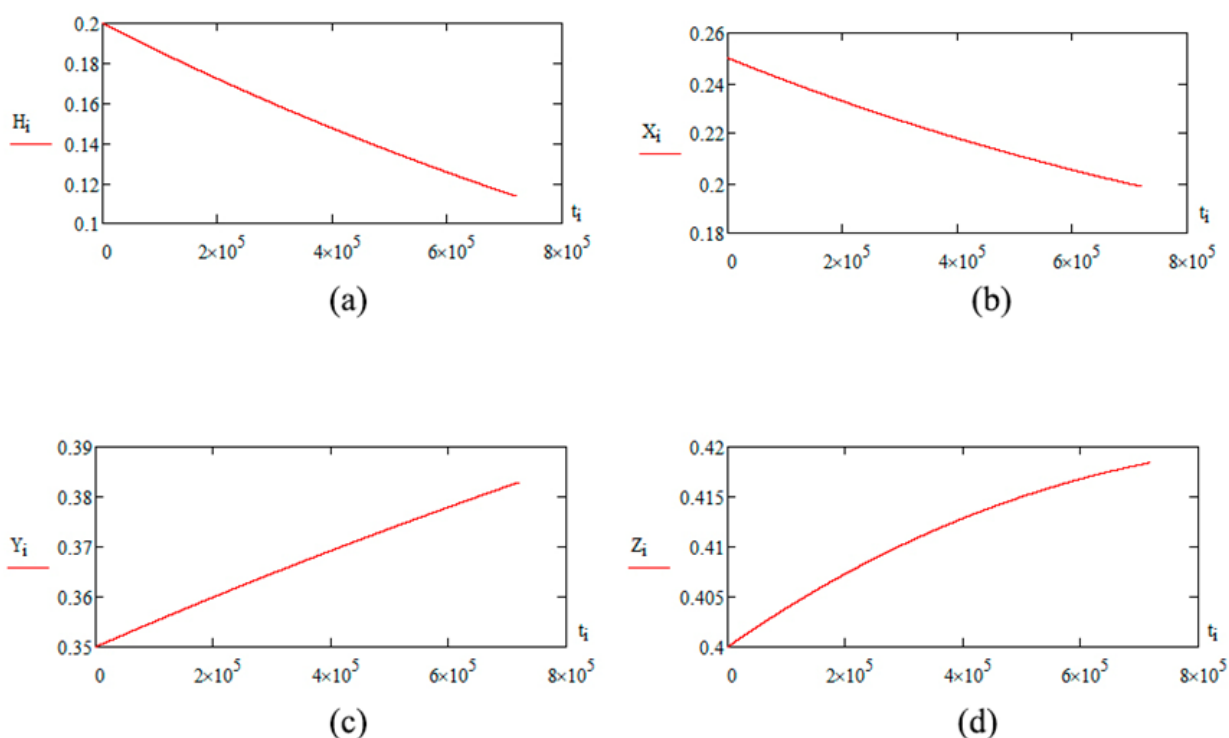


Рисунок 2 – Зависимости высоты смеси и концентраций компонентов от времени

Легко заметить, что высота смеси ( $H_i$ ) уменьшилась почти в два раза. Это показывает правильность выбора начальных значений для расчета. Также можно отметить, что концентрация самого легкого компонента ( $X_i$ ) уменьшается, а концентрации тяжелых компонентов ( $Y_i$  и  $Z_i$ ) увеличиваются, соответственно их весу. Эти же зависимости наблюдаются в реальных растворах (см., например, [8]).

Все эти факторы подтверждают, что наша модель верна и может быть использована для реальной трехкомпонентной смеси, состоящей из любых элементов.

### Заключение

Построены модели разделения веществ при испарении двух- и трехкомпонентной смеси. При хорошем состоянии перемешивания система уравнений для двухкомпонентной смеси решается аналитически.

Показано, что модель испарения тройной системы может быть решена аналитически в случае, когда один из компонентов имеет значительно меньшую концентрацию, чем два других. Также эта модель была решена численно. Построены зависимости высоты и концентраций при испарении

трехкомпонентных смесей. Показано, что модель испарения тройной системы может быть решена численно в любом случае, учитывая условия хорошего перемешивания.

### ***Библиографический список***

1. Hydrogen isotope ratios of palmitic acid in lacustrine sediments record late Quaternary climate variations / Y. Huang, B. Shuman, Y. Wang, T. Webb. – DOI [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<1103:hiropa>2.0.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<1103:hiropa>2.0.co;2) // *Geology*. – 2002. – Vol. 30, Is. 12. – P. 1103–1106.
2. Hydrogen isotope ratios of individual lipids in lake sediments as novel tracers of climatic and environmental change: a surface sediment test / Y. Huang, B. Shuman, Y. Wang, T. Webb. – DOI <https://doi.org/10.1023/b:jopl.0000021855.-80535.13> // *Journal of Paleolimnology*. – 2004. – Vol. 31, Is. 3. – P. 363–375.
3. Thornton S. Application of Organic Carbon and Nitrogen Stable Isotope and C/N Ratios as Source Indicators of Organic Matter Provenance in Estuarine Systems: Evidence from the Tay Estuary, Scotland / S. Thornton, J. McManus. – DOI <https://doi.org/10.1006/ecss.1994.1015> // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 1994. – Vol. 38, Is. 3. – P. 219–233.
4. Englebrecht A. C. Determination of sediment provenance at drift sites using hydrogen isotopes and unsaturation ratios in alkenones / A. C. Englebrecht, J. P. Sachs. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.011> // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Vol. 69, Is. 17. – P. 4253–4265.
5. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts / A. Jeffcoate, T. Elliott, S. Kasemann [et al.]. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1611> // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – Vol. 71, Is. 1. – P. 202–218.
6. Zn isotope fractionation in a pristine larch forest on permafrost-dominated soils in Central Siberia / J. Viers, A. S. Prokushkin, O. S. Pokrovsky [et al.]. – DOI <https://doi.org/10.1186/s12932-015-0018-0> // *Geochemical Transactions*. – 2015. – Vol. 16. – P. 1–15.
7. Stable isotopes in leaf water of terrestrial plants / L. A. Cernusak, M. M. Barbour, S. K. Arndt [et al.]. – DOI <https://doi.org/10.1111/pce.12703> // *Plant, Cell & Environment*. – 2016. – Vol. 39, Is. 5. – P. 1087–1102.
8. Rouwet D. Isotope Fractionation and HCl Partitioning During Evaporative Degasing from Active Crater Lakes/ D. Rouwet, T. Ohba. – DOI [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_7) // *Volcanic Lakes. Advances in Volcanology* / D. Rouwet, B. Christenson, F. Tassi ; ed. J. Vandemeulebrouck. – Berlin : Springer Heidelberg, 2015. – URL: [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-36833-2\\_7](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-36833-2_7) (date of access: 09.07.2018).
9. Position-specific Carbon Isotope Fractionation gives Insights into Mechanistic Models for Evaporation of Organic Liquids / P. Höhener, M. Julien, P. Nun [et al.]. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.07.023> // *Procedia Earth and Planetary Science*. – 2015. – Vol. 13. – P. 96–99.

10. Isotopic fractionation of water during evaporation / C. D. Cappa, M. B. Hendriks, D. J. DePaolo, R. C. Cohen. – DOI <https://doi.org/10.1029/2003jd003597> // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 2003. – Vol. 108. – D 16.
11. Frenkel Y. I. Kinetic theory of liquids / Y. I. Frenkel. – New York : Dover, 1955. – 500 p.
12. Vineyard G. H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes / G. H. Vineyard. – DOI [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90059-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90059-8) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1957. – Vol. 3, Is. 1/2. – P. 121–127.
13. Maréchal C. C. A. N. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry / C. C. A. N. Maréchal, P. Télouk, F. Albarède. – DOI [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(98\)00191-0](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(98)00191-0) // Chemical Geology. – 1999. – Vol. 156, Is. 1/4. – P. 251–273.
14. Kosov V. N. Separation of components during isothermal mixing of ternary gas systems under freeconvection conditions / V. N. Kosov, V. D. Seleznev, Y. I. Zhavrin. – DOI <https://doi.org/10.1134/1.1258905> // Technical Physics. – 1997. – Vol. 42, Is. 10. – P. 1236–1237.
15. Miller L. Oscillating Instabilities in Multicomponent Diffusion / L. Miller, E. A. Mason. – DOI <https://doi.org/10.1063/1.1761737> // The Physics of Fluids. – 1966. – Vol. 9, Is. 4. – P. 711–721.
16. Miller L. Instabilities in Ternary Diffusion / L. Miller, T. H. Spurling, E. A. Mason. – DOI <https://doi.org/10.1063/1.1762361> // The Physics of Fluids. – 1967. – Vol. 10, Is. 8. – P. 1809–1813.